1 Einleitung

Tetragonales Zirconiumdioxid ist eine biokompatible Keramik mit hoher Festigkeit, die erst seit den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts genutzt wird. Der Werkstoff wird seit Ende des Jahrhunderts industriell erzeugt und kommt insbesondere bei medizinischen Implantaten zum Einsatz.

Die Formgebung erfolgt bisher überwiegend am Grünling durch Spritzgießen oder Fräsen mit anschließendem Sintern und heißisostatischem Pressen. Durch isotrope Verdichtung in einer tetragonalen Phase entsteht eine weiße, harte, sehr homogene Keramik, die mit konventionellem Werkzeug schwer zu bearbeiten ist.

Zur weiteren Bearbeitung bietet sich daher der Einsatz von Femtosekundenlasern an. Diese ionisieren aufgrund der hohen im Laserfokus erzielbaren Intensitäten die Atome des Kristallgitters und initiieren so einen Materialabtrag ohne Wärmeentwicklung.

Die Präzision dieses Materialabtrags machen sich Femtosekundenlaserbearbeitungsprozesse zunutze. Die starke Zunahme ihrer industriellen Relevanz im Laufe von zehn Jahren geht auf eine große Nachfrage nach Mikrobearbeitungstechnologien für zumeist metallische und halbleitende Werkstoffe zurück. Tetragonales Zirconiumdioxid stellt als dielektrischer Werkstoff andere Anforderungen an den Abtragsprozess, der in der vorliegenden Arbeit bei der Erzeugung von Oberflächenstrukturen sowie von Mikroschnitten untersucht und optimiert wird.

Neben der präzisen Formgebung durch Entfernen von Material ergibt sich als zweites Einsatzgebiet die Nutzung der Abtragsprodukte selbst. Diese sind fast ausschließlich nanopartikulär und damit von Interesse für nanotechnologische Material- und Produktentwicklungen. Erfolgt der Abtrag von Zirconiumdioxid in einem flüssigen Medium, können die Abtragsprodukte darin dispergiert werden und stehen als Kolloid zur Weiterverarbeitung zur Verfügung.

Vorarbeiten mit Pikosekundenlaserpulsen haben gezeigt, dass beim Ultrakurzpulslaserabtrag tetragonalen Zirconiumdioxids in Flüssigkeiten die entstehenden Nanopartikel ebenfalls eine tetragonale Struktur besitzen. Bisher unbekannt ist die Produktivität und Qualität von Zirconiumdioxiddispersionen aus einem Femtosekundenlaserabtrag. Derartiges Nanomaterial ist kommerziell bisher nicht erhältlich und wird im Rahmen dieser Arbeit erstmals bewertet.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Tetragonales Zirconiumdioxid

2.1.1 Werkstoffeigenschaften

Zirconiumdioxid gehört in die Gruppe der oxidkeramischen Werkstoffe. Diese werden nicht nur von nichtoxidischen Keramiken, sondern meist auch von Silikatkeramiken mit überwiegend amorphem Aufbau abgegrenzt [ScH85, BaS08, CaL05, HTW05].

Keramiken bestehen aus versintertem anorganischem Pulver und weisen eine hohe Härte und Hochtemperaturfestigkeit sowie eine geringe Löslichkeit in Wasser auf. Für den Laserabtrag ist insbesondere ihre Bandlücke relevant: die energetische Distanz zwischen Valenzband und Leitungsband, die auch mit einer geringen elektrischen Leitfähigkeit des Materials einhergeht. Für die tetragonale Phase reinen Zirconiumdioxids beträgt sie beispielsweise 5,22 eV [AHS03].

Während nicht-oxidische Keramiken (Karbide und Nitride) opak und dunkel sind, zeichnen sich Oxidkeramiken durch eine helle Farbe oder hohe Transluzenz aus, die auf ihren meist einphasigen, durchgängig kristallinen Aufbau zurückgehen. Die Energie eines Photons im Bereich sichtbaren und infraroten Lichts genügt im Allgemeinen nicht, um die Bandlücke zu überwinden. An Stelle der klassischen Absorption von Licht an der Materialoberfläche macht sich die Femtosekundenlaserbearbeitung daher Multiphotonenprozesse zunutze (siehe Kapitel 2.2.1).

Neben Aluminiumoxid, der für technische Anwendungen weitestverbreiteten Oxidkeramik, gehört Zirconiumdioxid zu den wichtigsten Oxidkeramiken. Dies geht vor allem auf seine Polymorphie, die Existenz mehrerer Kristallstrukturen, zurück, die die Möglichkeit der im Folgenden erläuterten Transformationsverstärkung mit sich bringt. Diese kann durch eine Stabilisierung mit anderen Metalloxiden ausgelöst werden. Bei der meistverbreiteten Stabilisierung mit Yttriumoxid treten im Kristallgitter Yttriumionen mit einer Oxidationsstufe von 3 an die Stelle von Zirkoniumionen mit der Oxidationsstufe 4 und sorgen für die Ausbildung von Sauerstofffehlstellen. Die resultierende Sauerstoffionenleitfähigkeit ist teilweise für die technische Anwendung des Materials relevant: Sie wird etwa bei der Abgasregelung von Benzinmotoren zur Messung von Sauerstoffpartialdrücken genutzt (siehe Kapitel 2.1.4).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Die Polymorphie von Zirconiumdioxid erlaubt drei Modifikationen, bei denen die Zirconiumatome, wie in Abbildung 2.1 skizziert, im Raumgittersystem von Bravais eine monokline, kubische oder tetragonale Anordnung einnehmen. Die drei Achsen des kubischen Gitters besitzen die gleiche Länge und drei rechte Winkel. Im tetragonalen Gitter weist eine der drei Achsen, bei ebenfalls drei rechten Winkeln, eine andere Länge auf, das Gitter ist stets auch raumzentriert darstellbar. Das monokline Gitter besitzt drei unterschiedliche Achsenlängen und ist in einer Raumrichtung geneigt, besitzt also zwei rechte Winkel.

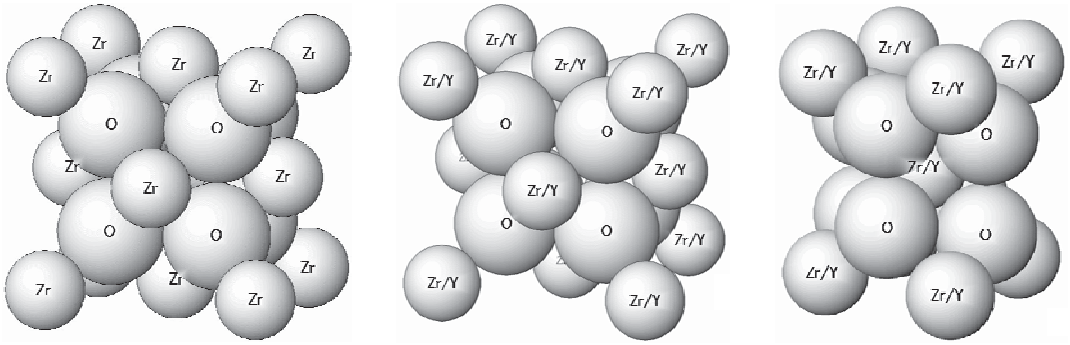

Abbildung 2.1: Gitteraufbau der Modifikationen von Zirconiumdioxid: monoklin (links), kubisch (Mitte), tetragonal (rechts)

In Abbildung 2.2 ist das Phasendiagramm des Materials dargestellt [Sco75, CGD07]. Daraus geht unter anderem hervor, dass das resultierende Kristallgitter bei ausreichend hohem Yttriumoxidgehalt ausschließlich kubischen Aufbaus ist. Eine solche Stabilisierung der kubischen Phase bei Raumtemperatur mittels Metalloxiden wurde erstmals bereits 1929 gezeigt [RuE29]. Zirconiumdioxid mit einem Yttriumoxidanteil von 20 % wird daher als „fully stabilised zirconia“ (FSZ) bezeichnet und besitzt keinen tetragonalen Anteil, der eine monokline Umwandlung erfahren kann.

Der in dieser Arbeit als „tetragonales Zirconiumdioxid“ bezeichnete Werkstoff wird in der Literatur „tetragonal zirconia polycrystal“ (TZP) genannt. Er besitzt als „Y-TZP“ meist einen Yttriumoxidanteil von 2-5 % und enthält durch einen Sinterprozess bei hohen Temperaturen und Drücken hauptsächlich tetragonale Kristallite. Der Anteil der kubischen Phase liegt bei den etablierten TZP-Werkstoffen in der Größenordnung von 15 % [CGD07].

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

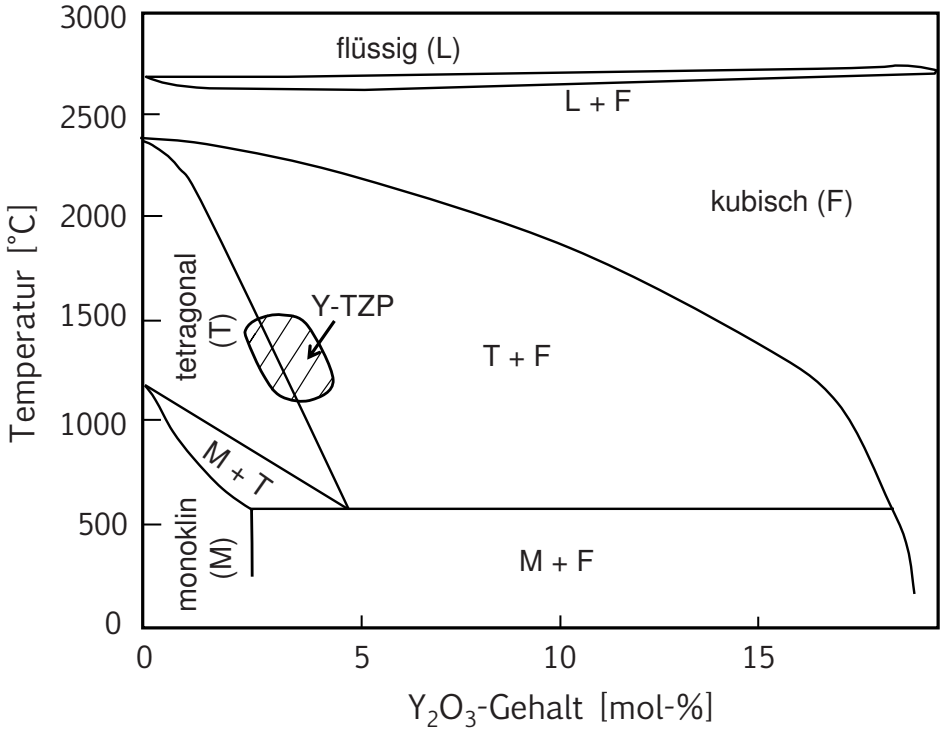

Abbildung 2.2: Phasendiagramm yttriumdotierten Zirconiumdioxids [nach Sco75]

Tetragonales Zirconiumdioxid weist unter den keramischen Werkstoffen herausragende Eigenschaften auf: Es ist in hohem Maße biokompatibel und von besonders hoher Biegefestigkeit und Bruchzähigkeit. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick mechanischer Kennwerte im Vergleich mit magnesiumoxidstabiliertem kubischem Zirconiumdioxid (Mg-PSZ) und mit Aluminiumoxid (Al_2O_3) [PiM99].

Tabelle 2.1: Materialeigenschaften von Hochleistungsoxidkeramiken [PiM99, HaW09]

	Y-TZP	**Mg-PSZ**	**Al_2O_3**
Dichte [g/cm³]	6,05 – 6,09	5,74 – 6	3,98
Elastizitätsmodul [GPa]	210	200	380 – 420
Vickers-Härte [HV 0,1]	1200	1200	2200
thermische Leitfähigkeit [W/mK]	2	2	30
Bruchzähigkeit [MPa·$m^{1/2}$]	7 – 10	7 – 15	4 – 6
Biegefestigkeit [MPa]	900 – 1300	450 – 700	400 – 560

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Die hohe Bruchzähigkeit und Biegefestigkeit gehen auf den Effekt der Umwandlungsverstärkung durch eine Phasentransformation bei mechanischer Beanspruchung zurück, die 1975 entdeckt [GHP75, Sco75] und in den folgenden Jahrzehnten genau untersucht und beschrieben wurde [KFK81, But85, Ste86, GeF99, PiM99, WGL99, Eic04, Bas05, BeR05, CGD07, ISO08]. Reines Zirconiumdioxid liegt bei Raumtemperatur stets in einer monoklinen Phase (m) vor und erhält erst oberhalb von 1170 °C eine tetragonale Struktur (t), die bis zu einer weiteren Umwandlung in eine kubische Struktur bei 2370 °C stabil ist. Werden Zirconiumdioxid in der Schmelzephase (oberhalb von 2680 °C) einige Massenprozente an Yttrium-, Magnesium- oder Calciumoxid zugesetzt, bleibt bei einer Abkühlung auf Raumtemperatur allerdings ein Gemisch von kubischen, tetragonalen und monoklinen Kristalliten erhalten. Interessant ist dabei die metastabile tetragonale Phase: Diese wandelt sich unter mechanischer Spannung in eine stabile monokline Phase um, die ein um 3 bis 5 % größeres Volumen besitzt. An der Spitze von Mikrorissen unterbindet dieser Effekt durch die dabei auftretenden Druckspannungen die weitere Ausbreitung der Risse.

Abbildung 2.3 stellt die Phasenumwandlung von der tetragonalen in die monokline Phase („t-m-Transformation“) im Belastungsfall dar. Die Rissaufweitung geht auf die anliegenden Zugspannungen zurück, die senkrecht auf die Rissebene wirken. Das aus der Phasenumwandlung resultierende Spannungsfeld um die Rissspitze lässt sich durch den Spannungsintensitätsfaktor K_I charakterisieren. Der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic}, bei dem es zum Bruch kommt, entspricht der in Tabelle 2.1 angegebenen Bruchzähigkeit [BaS08].

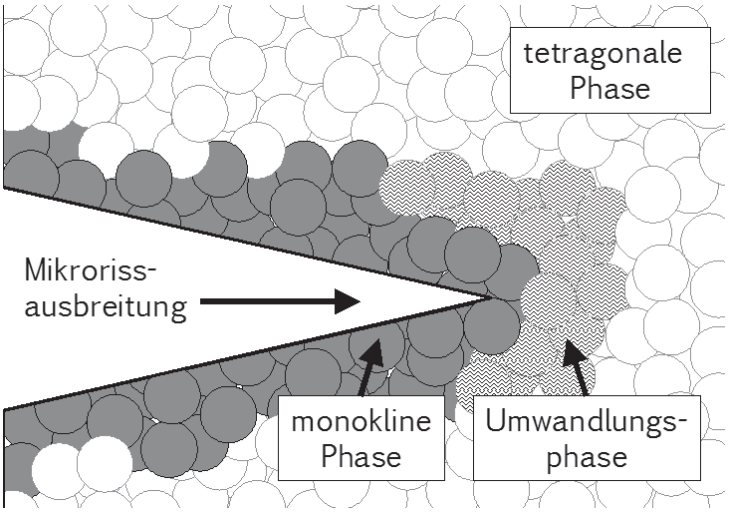

Abbildung 2.3: Transformationsverfestigung yttriumdotierten Zirconiumdioxids [nach But85, PiM99]

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Einmal transformierte Kristallite behalten jedoch ihre monokline Struktur und führen bei künftigen mechanischen Beanspruchungen nicht mehr zu einer Transformationsverfestigung. Ziel der Materialhersteller ist daher ein Werkstoff, der einen hohen Anteil tetragonaler Phase enthält, die t-m-Transformationen bei intensiver mechanischer Beanspruchung über lange Zeiträume ermöglicht. Die tetragonalen Kristallite sollen gegen eine Phasenumwandlung jedoch so resistent wie möglich sein, damit die Umwandlung ausschließlich zur Transformationsverstärkung bei großen Belastungen erfolgt. Als Ergebnis der Forschung über drei Jahrzehnte verwendet man heute hauptsächlich nanokristallines Zirconiumdioxid mit sehr geringen Korngrößen, dessen tetragonale Stabilisierung über einen Yttriumoxidanteil von etwa 3 % erfolgt. Der Unterschied zwischen möglichen Korngrößen wird in den REM-Aufnahmen in Abbildung 2.4 deutlich.

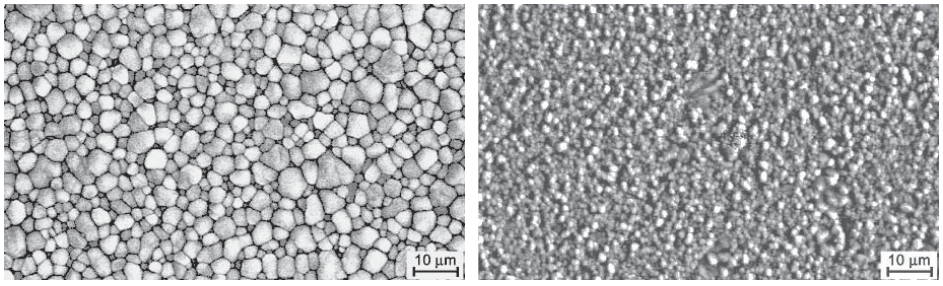

Abbildung 2.4: REM-Aufnahmen von tetragonalem Zirconiumdioxid mit Korngrößen im Mikrometerbereich (links) und Nanometerbereich (rechts) (Quelle: Verband der Keramischen Industrie e.V., www.keramverband.de)

Kleine Korngrößen haben dabei eine höhere Stabilität der tetragonalen Phase zur Folge, die in der Literatur in Anlehnung an die martensitische Umwandlung von Stahl erklärt wird [Bas05]: Dass nanokristalline Keramiken auf das Kornvolumen bezogen größere Phasengrenzflächen aufweisen, reduziert demnach ihre Neigung zur Phasenumwandlung. Ein höherer Yttriumoxidanteil steigert ebenfalls die Stabilität der tetragonalen Phase gegen mechanisch oder thermisch induzierte t-m-Transformation und erhöht zugleich den kubischen Anteil. Dies reduziert Alterungsprozesse, jedoch ebenfalls die Härte des Materials. Höchste Kerbschlagzähigkeiten von bis zu 14 MPa $m^{1/2}$ wurden für Yttriumoxidanteile zwischen 1,5 und 2 % bei sehr geringen Korngrößen ermittelt [VSS03].

Die Transformierbarkeit der tetragonalen Phase hängt zudem von inneren Spannungen im Werkstück ab. Diese gehen auf Anisotropien des thermischen

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Expansionskoeffizienten zurück. Die Anisotropie kann sich erstens über die gesamte tetragonale Phase erstrecken: ein Effekt, der erfahrungsgemäß mit Hilfe eines höheren Yttriumoxidanteils reduziert wird. Zweitens variiert der thermische Expansionskoeffizient zwischen der Kristallitmatrix und dem Bereich der Korngrenzen, die typischerweise eine geringere thermische Expansion erfahren. Dies führt zu Spannungen innerhalb und in der Umgebung einzelner tetragonaler Körner, kann aber durch Ausgangspulver mit hoher Reinheit teilweise vermieden werden [Bas05].

Bei Anwendungen im Hochtemperaturbereich ist zu beachten, dass eine thermisch induzierte Phasenumwandlung nanokristallinen Zirconiumdioxids bei einem Yttriumoxidgehalt von 0,5 % bereits bei 350 bis 450 °C erfolgt. Bei höherem Gehalt steigt diese Temperaturgrenze. Geringe Korngrößen wirken sich dagegen nachteilig auf die Temperaturbeständigkeit aus [EvC86, SMP03]. Um die entscheidende tetragonale Phase bei hohen Temperaturen zu erhalten, sind damit Materialien zu wählen, bei denen Korngröße und Yttriumoxidanteil nicht zu gering ausfallen.

Zu einer Phasenumwandlung kommt es analog dazu auch bei einer Bearbeitung mit konventionellen Lasern, die tetragonales Zirconiumdioxid im Bereich um den Laserfokus über die Umwandlungstemperatur hinaus erwärmen. Dies geht mit Volumenzunahme und Rissbildung sowie einem Verlust der herausragenden mechanischen Eigenschaften einher [KAO92, LHC98]. Nicht so bei Femtosekundenlaserabtragsprozessen: Der in Kapitel 2.2 beschriebene Laserabtrag mit ultrakurzen Pulsen erfolgt weitgehend erwärmungsfrei und ermöglicht so als einziger Laserprozess die Formgebung an tetragonal stabilisiertem Zirconiumdioxid unter weitgehendem Erhalt der Kristallstruktur.

2.1.2 Herstellung

Am Anfang der Herstellung tetragonalen Zirconiumdioxids stehen klassische keramische Produktionsschritte: Zirconiumdioxid wird zunächst auf chemischem Wege in Pulverform synthetisiert. Das Pulver wird zu einem Grünling gepresst, bei Bedarf spanend weiter bearbeitet und anschließend in zumeist zwei Schritten gesintert. Ein Schleifprozess schließt den Herstellungsprozess ab [Spu89, RKW07].

Ausgangsstoff für die Gewinnung von Zirconiumdioxid ist das umgangssprachlich oft damit verwechselte Zirkon (Zirconiumsilikat, $ZrSiO_4$), das zu den in der Natur am

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

häufigsten vorkommenden Mineralen zählt. Durch Wasch- und Brennprozesse wird das Silikat von Verunreinigungen getrennt und in Zirconiumdioxid überführt.

Zur Bereitstellung hochreiner Zirconiumdioxidpulver mit Submikrometer-Korngrößen enger Verteilung und einem definierten Yttriumoxidgehalt wurden im vergangenen Jahrzehnt zahlreiche neue Syntheseverfahren entwickelt, darunter Hydrolyse-, Mikroemulsions- und Sol-Gel-Verfahren [Bas05]. Die etabliertesten Verfahren stellen die Kopräzipitation yttriumoxid-dotierter Pulver aus Chloridlösungen sowie die Plasmasynthese von Zirconiumdioxid mit anschließender Yttriumoxid-Beimischung dar. Ihre Produkte sind kommerziell erhältlich, weisen aber unterschiedliche Homogenitäten auf, die trotz identischer Korngrößen und Yttriumoxidgehalte die mechanischen Eigenschaften des Endprodukts beeinflussen können [SGL96, Bas05].

Zur Weiterverarbeitung der Zirconiumdioxidpulver kommen ausschließlich Hochdruckprozesse zum Einsatz, andere keramische Verarbeitungstechniken wie Pultrusions- und Schlickergießverfahren sind für Bauteile mit hohen Qualitätsansprüchen ungeeignet. Die Formgebung zum Grünling erfolgt daher im Allgemeinen durch Formpressen oder isostatisches Pressen. Anschließend werden die Formteile bei Temperaturen zwischen 1400 und 1600 °C für bis zu zwei Stunden gesintert und durch heißisostatisches Nachverdichten darüber hinaus weiter homogenisiert. Diese „hot isostatic postcompaction“ (HIP) verringert den Porenanteil noch einmal deutlich und verbessert im Fall einer Stabilisierung mit Yttriumoxid wesentlich die Stabilität der tetragonalen Phase und die Lebenserwartung der Bauteile [RKW07].

2.1.3 Medizinische Anwendungen

Zirconiumdioxid ist für lebendes Gewebe unbedenklich und wird daher als „biokompatibel“ bezeichnet [WiH98, PiM99, ThR04]. Es gehört zu den wichtigsten Werkstoffen für medizinische Implantate und wird heutzutage fast ausschließlich in der tetragonal stabilisierten Form verwendet. Die größte Verbreitung hat es bei Hüftgelenksköpfen gefunden [PiM99, ThR04, HaW09], wie in Abbildung 2.5 links dargestellt. Hier wird yttriumstabilisiertes Zirconiumdioxid bereits seit den achtziger Jahren klinisch eingesetzt, zumeist in Kombination mit Hüftgelenkspfannen aus Polyethylen (PE).

Dieses erste sehr verbreitete Einsatzgebiet der neuen Hochleistungskeramik führte zu einem großen Interesse an seiner Langzeitbelastbarkeit [PiM99]. Auswertungen standardisierter Ring-Scheibe-Verschleißprüfungen [ISO94] zeigten in den neunziger

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.